

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-306542

(43)Date of publication of application : 28.11.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C07C 69/96

(21)Application number : 08-148461

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1996

(72)Inventor : JINNO MARUO

YAMAZAKI MIKIYA

FUJIMOTO HIROYUKI

SUNAKAWA TAKUYA

NOMA TOSHIYUKI

NISHIO KOJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high charging/discharging cycle characteristics and charged shelf life by using the specified chain ester as a solvent of a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: A chain ester represented by the formula (R1 and R2 are the same or different, show a hydrogen atom or an alkyl group having 1-4 carbon atoms, and R3 and R4 are the same or different, show an alkyl group having 1-4 carbon atoms.) is used as a solvent of a nonaqueous electrolyte of a nonaqueous electrolyte secondary battery. The chain ester may be used alone or if necessary, in the form of mixture of two kinds or more. When the chain ester is used as the mixture with at least one cyclic carbonate selected from the group comprising ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, and vinylene carbonate, the conductivity of the nonaqueous electrolyte is preferably increased. The preferable mixing ratio of the chain ester to the cyclic carbonate is 5:95-80:20 in volume ratio.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306542

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
C 0 7 C 69/96			C 0 7 C 69/96	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-148461

(22) 出願日 平成8年(1996)5月16日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

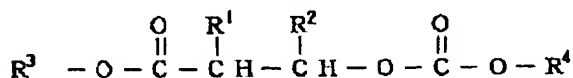
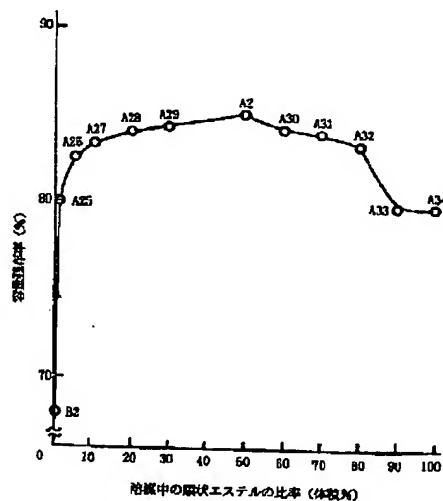
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

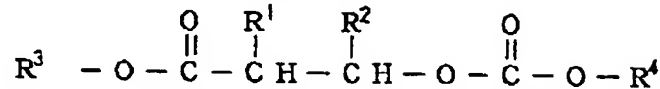
【解決手段】本発明電池は、非水電解液の溶媒として、
化1で表される特定の鎖状エステルを用いている。

【化1】

〔式中、R¹ 及び R² は、互いに同一又は異なって、水
素原子又は炭素数1～4のアルキル基；R³ 及び R⁴
は、互いに同一又は異なって、炭素数1～4のアルキ
ル基である。〕【効果】本発明電池は、充放電サイクル特性及び充電状
態での保存特性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非水電解液の溶媒として、化1で表される鎖状エステルが用いられていることを特徴とする非水電



【式中、R¹ 及びR² は、互いに同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基；R³ 及びR⁴ は、互いに同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基である。】

【請求項2】前記非水電解液の溶媒が、前記鎖状エステルと、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の環状炭酸エステルとの混合溶媒である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記非水電解液の溶媒が、前記鎖状エステル5～80体積％と、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の環状炭酸エステル95～20体積％との混合溶媒である請求項1記載の非水電解液二次電池。

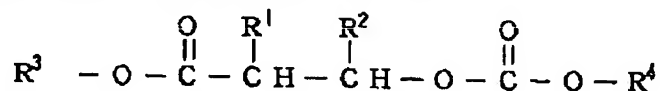
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性及び充電保存特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とした、非水電解液の溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池が、従前のアルカリ二次電池に代わる新たな二次電池として、注目されている。電解液の溶媒として非水溶媒を使



【0008】【式中、R¹ 及びR² は、互いに同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基；R³ 及びR⁴ は、互いに同一又は異なって、炭素数1～4のアルキル基である。】

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における鎖状エステルの具

解液二次電池。

【化1】

用する非水電解液二次電池では、アルカリ水溶液を使用するアルカリ二次電池と異なり水の分解電圧を考慮する必要がなく、このため正極及び負極の材料を適宜選ぶことにより、高電圧、高エネルギー密度な電池を得ることができる。

【0003】ところで、従来は、非水電解液の溶媒として、主に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、スルホラン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン又はこれらの混合物が用いられていた。

【0004】しかしながら、これらの溶媒を用いた従来の非水電解液二次電池には、充放電サイクル特性及び保存特性、とりわけ充電状態での保存特性（以下、「充電保存特性」と称する）が良くないという問題があった。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、充放電サイクル特性及び充電保存特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液二次電池（本発明電池）においては、非水電解液の溶媒として、化2で表される鎖状エステルが用いられている。

【0007】

【化2】

体例としては、化2中のR¹、R²、R³ 及びR⁴ が表1に示す如き基である鎖状エステル（A）～（W）が挙げられる。

【0010】

【表1】

鎖状エステル	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	鎖状エステル	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(A)	H	H	CH ₃	CH ₃	(L)	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅
(B)	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	(M)	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₇
(C)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	(N)	CH ₃	H	CH ₃	C ₄ H ₉
(D)	C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	(O)	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃
(E)	C ₄ H ₉	H	CH ₃	CH ₃	(P)	CH ₃	H	C ₃ H ₇	CH ₃
(F)	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	(Q)	CH ₃	H	C ₄ H ₉	CH ₃
(G)	H	H	CH ₃	C ₂ H ₇	(R)	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
(H)	H	H	CH ₃	C ₄ H ₉	(S)	H	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇
(I)	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	(T)	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉
(J)	H	H	C ₃ H ₇	CH ₃	(U)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
(K)	H	H	C ₄ H ₉	CH ₃	(V)	H	CH ₃	C ₃ H ₇	CH ₃
					(W)	H	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃

【0011】本発明における鎖状エステルは、一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を混合使用してもよい。また、本発明における鎖状エステルは、これを単独で使用してもよいが、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状炭酸エステル（高誘電率溶媒）の一種又は二種以上との混合形態で使用した方が、非水電解液の電導度が高くなるので好ましい。混合形態で使用する場合は鎖状エステルと環状炭酸エステルとの好適な混合比は、体積比で5：95～80：20である。

【0012】本発明電池の負極材料は特に限定されない。負極材料としては、金属（金属リチウムなど）、合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-鉛合金など）、黒鉛型結晶構造を有する炭素材料（黒鉛、コークス、有機物焼成体など）が例示される。充放電サイクル特性に特に優れた非水電解液二次電池を得るためには、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が3.35～3.37Åであり、且つc軸方向の結晶子の大きさ（ L_c ）が150Å以上である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。

【0013】本発明をリチウム二次電池に適用する場合の非水電解液の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiSO}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 LiSbF_6 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ が例示されるが、特にこれらに限定されない。

【0014】また、本発明をリチウム二次電池に適用する場合の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiVO_2 、 LiNbO_2 が例示されるが、これについても特に限定されない。

【0015】本発明電池は、特定の鎖状エステルを非水電解液の溶媒として使用しているため、充放電サイクル特性及び充電保存特性の両方に優れる。この理由は定かでないが、正極及び負極の表面にイオン透過性を有する被膜が形成され、この被膜が正極及び負極と非水電解液との反応（自己放電）を抑制するためと推察される。

【0016】本発明の適用対象の代表例はリチウム二次電池であるが、本発明は広く非水電解液二次電池に適用可能である。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0018】（実験1）

（実施例1～24）

〔正極の作製〕正極活物質としての平均粒径5 μm の LiCoO_2 粉末90重量部と、導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部と、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）5重量部のNMP（N-メチル-2-ピロリドン）溶液とを混練してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、150℃で2時間真空乾燥して、各面に厚さ50 μm の正極合剤層を有する極板を作製した。この極板を圧延して、厚さ0.100mm、幅40mm、長さ280mmの帯状の正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕平均粒径20 μm の天然黒鉛粉末（ $L_c > 1000\text{\AA}$ ； $d_{002} = 3.35\text{\AA}$ ）95重量部とPVdF5重量部のNMP溶液とを混練してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により負極集電体としての銅箔の両面に塗布し、150℃で2時間真空乾燥して、各面に厚さ50 μm の負極合剤層を有する極板を作製した。これらの極板を圧延し

て、厚さ0.100mm、幅42mm、長さ300mmの帯状の負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートと表2に示す鎖状エステルとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）を

1M（モル／リットル）溶かして、非水電解液を調製した。

【0021】

【表2】

電池	溶媒 (体積比1:1)	保存前の放 電容量C1 (mAh)	保存後の放 電容量C2 (mAh)	容量残存率 (%)
本発明電池A1	EC+(A)	610	520	85.2
本発明電池A2	EC+(B)	605	515	85.1
本発明電池A3	EC+(C)	600	510	85.0
本発明電池A4	EC+(D)	600	515	85.8
本発明電池A5	EC+(E)	605	510	84.3
本発明電池A6	EC+(F)	600	500	83.3
本発明電池A7	EC+(G)	605	505	83.5
本発明電池A8	EC+(H)	600	510	85.0
本発明電池A9	EC+(I)	600	505	84.2
本発明電池A10	EC+(J)	600	490	81.7
本発明電池A11	EC+(K)	600	500	83.3
本発明電池A12	EC+(L)	610	500	82.0
本発明電池A13	EC+(M)	605	495	81.8
本発明電池A14	EC+(N)	600	505	84.2
本発明電池A15	EC+(O)	600	510	85.0
本発明電池A16	EC+(P)	605	510	84.3
本発明電池A17	EC+(Q)	600	505	84.2
本発明電池A18	EC+(R)	605	495	81.8
本発明電池A19	EC+(S)	600	510	85.0
本発明電池A20	EC+(T)	600	495	82.5
本発明電池A21	EC+(U)	600	505	82.2
本発明電池A22	EC+(V)	600	490	81.7
本発明電池A23	EC+(W)	600	495	82.5
本発明電池A24	EC+(A) +(B)体積 比2:1:1	600	510	85.0
比較電池B1	EC+DEC	600	420	70.0

【0022】〔リチウム二次電池の作製〕上記した正極、負極及び非水電解液を用いて、正極容量が負極容量よりも小さいAAサイズのリチウム二次電池（本発明電池）A1～A24を作製した。なお、セパレータは、いずれもリチウムイオン透過性を有するポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。

【0023】（比較例1）非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒を使用したこと以外は実施例1～24と同様にして、比較電池B1を作製した。

【0024】〈各電池の充電保存特性〉各電池を、室温（25℃）にて、200mAで4.2Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、それぞれの保存前の放電容量C1を求めた。次いで、これらの放電後の各電池を、200mAで4.2Vまで充電し、60℃で20日間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存後の放電容量C2を求めた。保存前の放電容量C1及び保存後の放電容量C2を、下式に代入して、容量残存率を求めた。結果を先の表2に示す。

【0025】

$$\text{容量残存率}(\%) = (C2/C1) \times 100$$

【0026】表2より、本発明電池A1～A24は、比較電池B1に比べて、容量残存率が高く、充電保存特性に優れていることが分かる。

【0027】（実験2）

（実施例25～34）エチレンカーボネートと鎖状エステル（B）との体積比99:1、95:5、90:10、80:20、70:30、40:60、30:70、20:80、10:90、0:100（鎖状エステル（B）単独）の混合溶媒に、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）を1M（モル／リットル）溶かして、非水電解液を調製した。次いで、これらの各非水電解液を用いたこと以外は実施例1～24と同様にして、順に本発明電池A25～A34を作製した。

【0028】（比較例2）非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートを単独使用したこと以外は実施例1～24と同様にして、比較電池B2を作製した。但し、エチレンカーボネートは常温で固体であるので、非水電解液は、エチレンカーボネートの加熱熔融液に LiPF_6 を1M溶かして調製した。

【0029】〈各電池の充電保存特性〉各電池の容量残存率を、実験1と同じ方法で求めた。結果を表3及び図1に示す。図1は、鎖状エステル（B）の比率と充電保存特性の関係を、縦軸に容量残存率(%)を、横軸に鎖状エステル（B）の体積%をとって示したグラフである。なお、表3及び図1には、本発明電池A2の結果も表2より転記して示してある。

【0030】

【表3】

電池	溶媒中の鎖状 エステル(B)の比率 (体積%)	保存前の放 電容量C1 (mAh)	保存後の放 電容量C2 (mAh)	容量残存率 (%)
本発明電池A25	1	580	465	80.2
本発明電池A26	5	600	495	82.5
本発明電池A27	10	600	500	83.3
本発明電池A28	20	600	505	84.1
本発明電池A29	30	605	510	84.3
本発明電池A2	50	605	515	85.1
本発明電池A30	60	600	505	84.2
本発明電池A31	70	595	500	84.0
本発明電池A32	80	595	495	83.2
本発明電池A33	90	590	470	79.7
本発明電池A34	100	590	470	79.7
比較電池B2	0	500	320	68.0

【0031】表3及び図1に示すように、本発明電池A25～A34は、比較電池B2に比べて、容量残存率が高く、充電保存特性に優れており、なかでも本発明電池A26～A33は、充電保存特性に特に優れている。この事実から、鎖状エステルと環状炭酸エステルとを混合形態で使用する場合は、鎖状エステルを5～80体積%、環状炭酸エステルを95～20体積%とすることが好ましいことが分かる。

【0032】(実験3)

(実施例35～39)非水電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)又はスル

ホラン(SL)と、鎖状エステル(B)との体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1M溶かして、非水電解液を調製した。次いで、これらの各非水電解液を用いたこと以外は実施例1～24と同様にして、本発明電池A35～A39を作製した。

【0033】〈各電池の充電保存特性〉各電池の容量残存率を、実験1と同じ方法で求めた。結果を表4に示す。表4には、本発明電池A2の結果も表2より転記して示してある。

【0034】

【表4】

電池	溶媒 (体積比1: 1)	保存前の放 電容量C1 (mAh)	保存後の放 電容量C2 (mAh)	容量残存率 (%)
本発明電池A2	EC+(B)	605	515	85.1
本発明電池A35	PC+(B)	605	505	83.5
本発明電池A36	BC+(B)	600	510	85.0
本発明電池A37	VC+(B)	600	505	84.2
本発明電池A38	γ -BL+(B)	590	470	79.7
本発明電池A39	SL+(B)	595	475	79.8

【0035】表4に示すように、本発明電池A2、A35～A37は、本発明電池A38、A39に比べて、容量残存率が高く、充電保存特性に優れている。この事実から、鎖状エステルを他の溶媒との混合形態で使用する場合は、他の溶媒として環状炭酸エステルを用いることが好ましいことが分かる。

【0036】(実験5)本発明電池A2及び比較電池B1について、室温(25°C)にて、200mAで4.2Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図2に示す。図2は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh)を、横軸に充放電サイクル(回)

をとって示したグラフである。

【0037】図2より、本発明電池A2は、比較電池B1に比べて、充放電サイクル特性に優れることが分かる。

【0038】

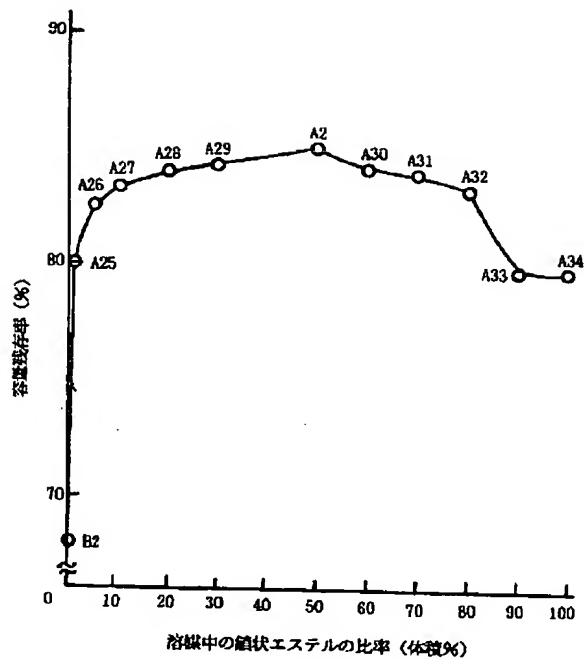
【発明の効果】本発明電池は、非水電解液の溶媒として特定の鎖状エステルを用いているので、充放電サイクル特性及び充電保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

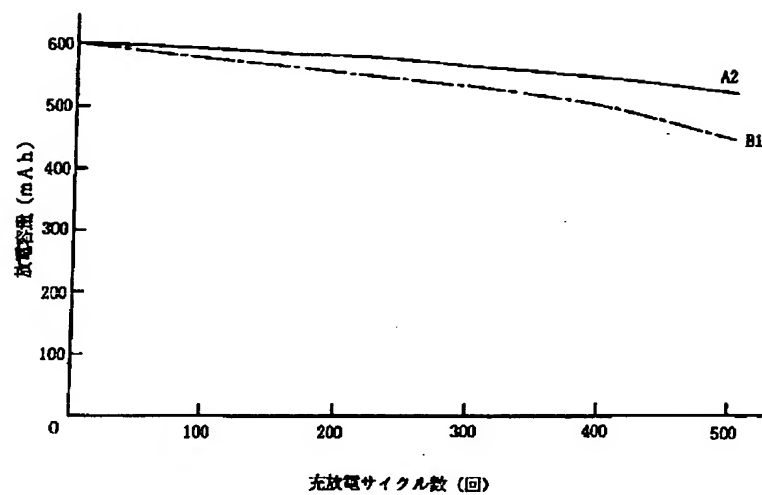
【図1】溶媒中の鎖状エステルの比率と充電保存特性の関係を示したグラフである。

【図2】本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 砂川 拓也
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内